

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 octobre 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/100423 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 220/60

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050196

(22) Date de dépôt international : 29 mars 2005 (29.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04.50701 7 avril 2004 (07.04.2004) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SNF SAS [FR/FR]; 20 Rue de l'Innovation, F-42000 SAINT ETIENNE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GAIL-LARD, Nicolas [FR/FR]; 24 Avenue de Verdun, F-69630 CHAPONOST (FR). FAVERO, Cédrick [FR/FR]; 51 Rue de Bel Air, F-69700 GIVORS (FR).

(74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno etc.; Cabinet LAURENT & CHARRAS, 20 Rue Louis Chirpaz, BP 32, F-69131 ECULLY (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: NOVEL HIGH MOLECULAR WEIGHT ASSOCIATIVE AMPHOTERIC POLYMERS AND USES THEREOF

(54) Titre : NOUVEAUX POLYMERES AMPHOTERES ASSOCIATIFS DE HAUT POIDS MOLECULAIRE ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention concerns novel high molecular weight associative amphoteric polymers for increasing the viscosity of aqueous solutions, characterized in that they comprise: at least one cationic monomer derived from acrylamide bearing at least one hydrophobic chain of 8 to 30 carbon atoms; 1 to 99.9 mole % of at least one anionic monomer; and 1 to 99 mole % of one or several non-ionic water-soluble monomers. The invention also concerns aqueous solutions containing said polymers and their uses in industry, in particular the oil, paper, water treatment, mining, cosmetics, textile, detergency industries and generally in all industrial techniques using thickened solutions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne de nouveaux polymères associatifs et amphotères de haut poids moléculaire destinés à augmenter la viscosité des solutions aqueuses, caractérisés en ce qu'ils comprennent : - au moins un monomère cationique dérivé d'acrylamide portant une chaîne hydrophobe comportant de 8 à 30 carbones - de 1 à 99.9 mol % d'au moins un monomère anionique - et de 1 à 99 mol % d'un ou plusieurs monomères hydrosolubles non ioniques. L'invention se rapporte également aux solutions aqueuses contenant ces polymères et à leurs applications dans l'industrie, notamment du pétrole, du papier, du traitement de l'eau, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile, de la détergence et de manière générale dans toutes les techniques industrielles utilisant des solutions épaissies.

WO 2005/100423 A1

NOUVEAUX POLYMERES AMPHOTERES ASSOCIATIFS DE HAUT POIDS MOLECULAIRE ET LEURS APPLICATIONS

La présente invention concerne de nouveaux polymères amphotères associatifs
5 destinés à augmenter la viscosité des solutions aqueuses, ainsi que les compositions aqueuses contenant ces polymères.

Par définition, on dira qu'un polymère est viscosifiant lorsqu'il augmente la viscosité des solutions dans lesquelles il est dissous.

10 Parmi les polymères viscosifiants de solutions aqueuses appartenant à l'état de la technique, les polymères synthétiques tels que les poly(meth)acrylamides, éventuellement partiellement hydrolysés, et les poly(meth)acrylates et leurs copolymères sont particulièrement connus. Ces polymères développent une viscosité grâce à leur masse molaire et aux répulsions ioniques interchaînes. Le 15 mécanisme régissant la viscosité est lié à une hausse du volume hydrodynamique et à des répulsions interchaînes.

Cependant, en présence d'électrolytes, de tensioactifs ou d'une température 20 d'utilisation élevée, ces polymères ne développent pas de bonnes propriétés épaississantes, ce qui se traduit par une diminution forte de leur pouvoir viscosifiant.

Afin d'améliorer les performances des polymères synthétiques précédemment cités, 25 ceux ci ont été modifiés par introduction de groupements hydrophobes. Les polymères ainsi obtenus (comportant minoritairement des motifs apolaires et de façon majoritaire des motifs à caractère hydrophile) sont appelés « associatifs ». Ils nécessitent une masse moléculaire élevée et se caractérisent par le fait que lors de leurs mises en solutions, leurs groupements hydrophobes s'associent afin de limiter 30 les interactions avec l'eau. La chute de viscosité liée à la présence d'électrolytes,

de tensioactifs ou de températures élevées, source de baisse du volume hydrodynamique, est compensée par les interactions attractives interchaînes.

Les polymères associatifs acryliques les plus répandus se présentent dans leur
5 immense majorité, sous la forme d'une émulsion (dans l'eau ou inverse ou d'une dispersion aqueuse). Il est à noter que la polymérisation en émulsion inverse est une méthode de choix bien connue de l'homme du métier. Elle permet en particulier d'obtenir des polymères acryliques de haut poids moléculaire et peut contenir une concentration raisonnablement élevée de polymère tout en restant
10 fluide. De plus, la forte surface spécifique de la phase dispersée du polymère rend la solubilisation ou le gonflement du polymère très rapide.

Les monomères hydrophobes utilisés pour la préparation de ces polymères peuvent être de 2 types : non-ioniques et/ou ioniques.

15

Parmi les monomères hydrophobes non-ioniques, on peut citer :

- les esters d'acide (meth)acrylique à chaîne alkyle ou ethoxylée disponibles industriellement,
- et les dérivés d'acrylamide à chaîne alkyle ou dialkyle qui nécessitent, afin de
20 pouvoir les co-polymériser, une mise en œuvre difficile n'ayant connu aucun développement industriel à ce jour.

Parallèlement, l'utilisation de monomères hydrophobes ioniques a également été décrite. Il s'agit essentiellement :

- 25 - de dérivés allyliques cationiques, qui présentent une très mauvaise réactivité générant des dérives de composition, néfastes aux applications visées car formant des chaînes insolubles.
- ou de dérivés d'acryloyle hydrophobes ioniques (anioniques ou cationiques), ces derniers étant cités comme monomères potentiels mais très rarement exemplifiés et jamais décrits sous la forme d'une poudre.
30

A l'occasion de recherches sur la préparation de nouveaux polymères amphotères permettant de viscosifier des compositions aqueuses, quelle que soit leur salinité, leur teneur en tensioactif ou leur température, la demanderesse s'est intéressée aux polymères associatifs amphotères.

5

On connaît dans l'art antérieur :

- Le brevet US 5071934 concernant la préparation de polymères cationiques associatifs, pouvant être interprétés comme amphotères dans les cas extrêmes, 10 obtenus en émulsion. Aucun exemple n'est donné concernant la polymérisation pour obtenir des polymères amphotères : les exemples portent sur la copolymérisation en émulsion de l'acrylamide, du chlorure de méthylacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC) et du diméthylaminopropyl acrylamide (DMAPA) quaternisée avec une chaîne alkyl comportant de 8 à 14 carbones.
- Le brevet WO 01/40318 qui protège un nouveau mode de synthèse en solution liquide de polymères hydrophobes pouvant être amphotères mais non exemplifiés.
- Le brevet EXXON US 4650848 qui décrit des terpolymères associatifs AMD/AMD hydrophobes non chargés / bétaïne : l'aspect amphotère de ces polymères est introduit par un monomère zwitterionique comportant à lui seul les 2 charges en quantités exactement égales.
- Le brevet Calgon WO 01/06999 relatif à des polymères de bas poids moléculaire (inférieur à 10000 g.mol⁻¹) amphotères hydrophobes, dont les groupements apolaires sont portés par un monomère anionique et/ou non ionique. De par leur très faible poids moléculaire, ces polymères n'ont pas 30 d'effet viscosifiant.

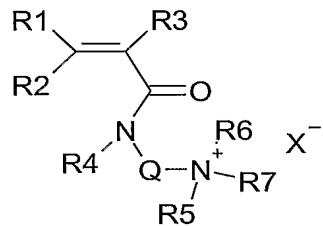
Toutefois, aucun des produits précédemment décrits n'a connu à ce jour de développement industriel de par les inconvénients qui leurs sont propres : manque de viscosité, de stabilité dans le temps, de stabilité à la température, et/ou de problèmes liés à leur préparation ou à leur mise en œuvre.

5

Description de l'invention

La demanderesse a trouvé et mis au point de nouveaux polymères acryliques amphotères associatifs, caractérisés en ce qu'ils présentent un poids moléculaire 10 d'au moins 50000 g/mol, en pratique compris entre 50000 g/mol et $30 \cdot 10^6$ g/mol et en ce qu'ils comprennent :

- au moins un monomère cationique dérivé d'acrylamide portant une chaîne hydrophobe et de formule générale :



15 avec :

R1,R2,R3,R4,R5,R6 indépendamment un hydrogène ou une chaîne alkyle contenant de 1 à 4 carbones

Q : une chaîne alkyle comportant de 1 à 8 carbones

R7 : une chaîne alkyle ou aryl-alkyle comportant de 8 à 30 carbones

20 X : un halogénure choisi dans le groupe comprenant le bromure, chlorure, iodure, fluorure, ou un contre ion de charge négative.

- de 1 à 99.9 mol % d'au moins un monomère anionique. Les monomères anioniques utiles dans la présente invention peuvent être choisis dans un large 25 groupe. Ces monomères peuvent présenter des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques, allyliques et contenir un groupe carboxy,

phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, 5 l'acide maléique, l'acide fumrique et les monomères de type acide fort présentant par exemple une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique et leurs sels solubles dans l'eau 10 d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

- et de 1 à 99 mol % d'eau au moins un monomère hydrosoluble non ionique. Les monomères non ioniques utiles selon l'invention peuvent être choisis dans le groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe sont avantageusement choisis 15 dans le groupe comprenant l'acrylamide et le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement, peuvent être utilisés la N-vinylformamide, le N-vinyl acetamide, la N-vinylpyridine et/ou la N-vinylpyrrolidone. Un monomère non ionique préféré sera l'acrylamide.

20 Il a été trouvé, de manière surprenante, qu'il est possible d'obtenir des polymères associatifs développant, à poids moléculaire égal et quelles que soient les conditions d'utilisation, un effet viscosifiant de composition aqueuse supérieur à celui de l'art antérieur, en utilisant un polymère amphotère selon l'invention, à base 25 d'un ou d'un mélange de monomères cationiques hydrophobes dérivés d'acrylamide, à base d'un ou d'un mélange de monomères anioniques et à base d'un ou d'un mélange de monomères hydrosolubles non-ioniques.

En plus de l'effet viscosifiant qui est amélioré, la sélection de ce type de polymère 30 permet également d'obtenir des temps de mise en solution courts.

Les polymères de l'invention ne nécessitent pas de développement de procédé de polymérisation particulier. Ils peuvent être obtenus par toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier (polymérisation en solution, 5 polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion (aqueuse ou inverse) suivie ou non d'une étape de spray drying, polymérisation en suspension, polymérisation micellaire suivie ou non d'une étape de précipitation).

L'invention concerne également les polymères amphotères associatifs 10 précédemment décrits ramifiés ou/et réticulés. Les ramifiants (réticulants) utilisables sont le N-méthylol acrylamide, le méthylene bis acrylamide, les allylêthers de sucrose, les diacrylates, les divinyliques et tout autre composé multifonctionnel susceptible de ramifier. On pourra aussi utiliser un des ramifiants connus des composés diallylés tels que le chlorure de methyl triallyl ammonium, la 15 triallylamine, le chlorure de tetraallyl ammonium, le tetra allyloxyéthane, le tetra allyl éthylène diamine, et plus généralement tous les composés polyallylés. Il est également possible de faire des polymères post réticulés comme par exemple par réaction d'amidation, d'esterification, de traitement aux rayons gamma...

20 L'invention concerne également l'utilisation des polymères associatifs précédemment décrits ramifiés ou/et réticulés ou non, ainsi que les gels les contenant dans l'industrie du pétrole, du papier, du traitement de l'eau, l'industrie minière, des cosmétiques, du textile ou de la détergence.

25 Les polymères associatifs amphotères de l'invention sont préférentiellement des polymères comprenant :

- de 0,005 à 10 mol% de monomère cationique hydrophobe
- de 5 à 90 mol% d'au moins un monomère anionique, avantageusement l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique et leurs sels ;

- et de 5 à 90 mol% d'au moins un monomère non ionique hydrosoluble, avantageusement l'acrylamide et/ou le méthacrylamide et/ou le N-isopropylacrylamide et/ou le N-N-diméthylacrylamide et/ou le N-vinylformamide et/ou le N-vinyl acetamide et/ou le N-vinylpyrrolidone.

5

Selon une forme avantageuse, les polymères associatifs contiennent de 0,01 à 5 mol % de monomères hydrophobes et de 10 à 60 mol% de monomère anionique et de 35 à 90 mol% de monomère non ionique.

- 10 Préférentiellement, les polymères associatifs contiennent de 0,02 à 2 mol % de monomères hydrophobes et de 10 à 50 mol% de monomère anionique : acide acrylique, acide méthacrylique et/ou acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique et leurs sels, et de 48 à 90 mol% de monomère non ionique : acrylamide et/ou méthacrylamide et/ou N-isopropylacrylamide et/ou N-N-diméthylacrylamide
15 et/ou N-vinylformamide et/ou N-vinyl acetamide et/ou N-vinylpyrrolidone..

Les monomères cationiques hydrophobes dérivés d'acrylamide préférés de l'invention sont le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMAPA Cl(C12)), le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMAPMA Cl(C12)), le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMAPA Br(C12)), le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMAPMA Br(C12)), le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMAPA Cl(C18)), le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMAPMA Cl(C18)), le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMAPA Br(C18)), le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMAPMA Br(C18)).

On notera que pour faciliter l'incorporation des monomères cationiques hydrophobes au cours de la polymérisation, il est connu de l'homme de l'art que l'on peut utiliser des tensioactifs ioniques ou non. Dans le cadre de l'invention, la quantité de tensioactif ajoutée reste cependant très inférieure aux quantités utilisées en polymérisation micellaire (qui sont de l'ordre de 20 moles et plus de tensioactif par mole de monomère hydrophobe).

De même l'utilisation de cosolvants de type, tert-butanol, isopropanol, butanol, hexanol, pentanol, glycérol...peut être envisagée pour aider à la solubilisation de ces monomères.

De plus, optionnellement et en association avec les monomères de l'invention précédemment décrits (cationique hydrophobe dérivé de l'acrylamide + anionique + non-ionique), un ou plusieurs autres monomères ioniques ou non, hydrosolubles ou non peuvent également être utilisés dans des proportions inférieures de préférence à 20 mol%. On pourra, par exemple, utiliser les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sels d'ammonium quaternaire ou d'acides...les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-tert-butylacrylamide, l{octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-dihexylacrylamide...les dérivés d'acide acrylique comme les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates ou d'autres monomères ioniques ou non, hydrosolubles ou non, tels que par exemple les dérivés allyliques, le styrène, les esters d'acrylates pouvant comporter des chaînes éthoxylées ou non terminées par une chaîne alkyle ou arylalkyle...

De préférence, les polymères associatifs de l'invention se présentent sous une forme sèche, en poudre ou en billes et sont obtenus directement par polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en suspension.

Selon une autre caractéristique, le poids moléculaire du polymère amphotère associatif est supérieur à 50000, avantageusement supérieur à 100 000 et de préférence supérieur à 200 000 g/mol. En pratique, les polymères sont utilisés à une concentration supérieure à 500 ppm, de préférence supérieure à 800 ppm et de 5 préférence supérieure à 1 000 ppm.

L'invention concerne également une composition aqueuse contenant les polymères associatifs précédemment décrits utilisés comme agent viscosant.

- 10 L'invention va maintenant être plus complètement illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants, et en particulier qui ne sauraient être considérés comme se limitant aux compositions et aux formes des polymères.

EXEMPLES

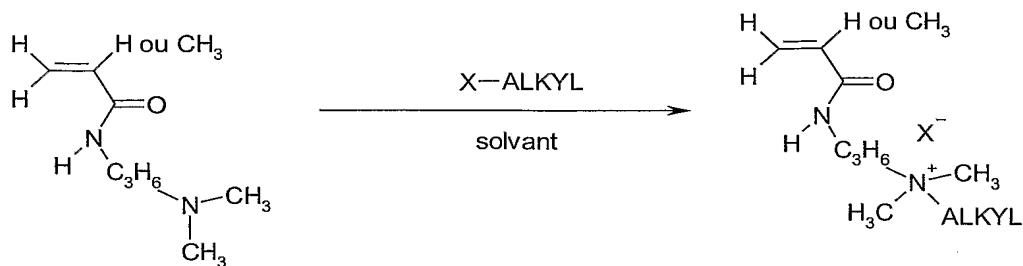
15

Synthèse des monomères cationiques

Les monomères cationiques hydrophobes dérivés d'acrylamide ou de méthacrylamide utilisés au cours des exemples ont été obtenus selon le schéma général de préparation bien connu de l'homme de métier et tel que décrit ci-après.

- 20 Il s'agit en fait d'une réaction de quaternisation d'une molécule de N,N-diméthylaminopropyl(méth)acrylamide (DMAP(M)A) par un halogénure d'alkyle ou d'arylalkyle, obtenue en milieu solvant à 50°C. Le procédé général de synthèse est en particulier décrit dans l'exemple 1 du brevet US3948979 où l'on a remplacé l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle par le
25 N,N-diméthylaminopropylacrylamide (exemples A) ou par le N,N-diméthylaminopropylmethacrylamide (exemples M).

10



5 ALKYL : correspondant à une chaîne alkyle ou arylalkyle comportant de 8 à 30 carbones

X : un halogénure pouvant être bromure, chlorure, iodure, fluorure, ou n'importe quel contre ion de charge négative.

10 *Préparation du polymère par polymérisation en gel (exemples g : Ag ou Mg) :*

Dans un bêcher, on dissout x mol% de monomère cationique hydrophobe dérivé d'acrylamide, y mol% d'acide acrylique, z mol% d'acrylamide dans l'eau afin d'obtenir une teneur en matière active de 30%. Des additifs précédemment décrits peuvent avantageusement être additionnés à cet instant pour améliorer la solubilisation des monomères. La somme de x+y+z est égale à 100. La solution est alors agitée, refroidie et neutralisée par ajout de soude. La solution est alors introduite dans un dewar puis dégazée sous flux d'azote pour ôter l'oxygène.

15 La polymérisation est amorcée à l'aide d'un couple red/ox. La température augmente adiabatiquement.

20 Le gel obtenu est laissé 3 heures dans le dewar. Il est ensuite broyé puis séché une nuit à l'étuve. On obtient une poudre blanche qui est à nouveau broyée.

Préparation du polymère par polymérisation par précipitation (exemples p : Ap ou Mp) :

Le procédé utilisé est décrit dans l'exemple 3 du brevet de Rohm & Haas EP 63018 a été adapté à nos monomères.

5

Pour chacun des polymères obtenus, les masses molaires ont été déterminées par diffusion statique de la lumière.

EXEMPLE 1 : effet viscosifiant des polymères de l'invention en fonction des conditions d'utilisation

Les poudres obtenues ont été solubilisées dans différentes saumures et la viscosité des solutions a été mesurée dans différentes conditions de cisaillement et de température. Les résultats sont donnés dans les tableaux 1, 2 et 3.

15

Sauf précisé, le contre ion du monomère cationique est un chlorure, x correspond au pourcentage molaire du ou des monomères cationiques hydrophobes, y correspond au pourcentage molaire du monomère anionique.

20 **Tableau 1 :** mesure de viscosité des produits amphotères associatifs dans l'eau déionisée à 20°C.

R7	x/y mol%	M _w (10 ⁶ g.mol ⁻¹)	C (ppm)	Viscosité (cps) à 7 s ⁻¹	Viscosité (cps) à 100 s ⁻¹
Ag1	C ₁₂ H ₂₅	0.7 / 27	6.4	10000	9780
Ap2	C ₁₈ H ₃₇	5 / 20	0.2	40000	2350
Ag3	C ₁₂ H ₂₅	1 / 27	2.5	5000	1040

Tableau 2 : mesure de viscosité des produits amphotères associatifs dans différentes saumures à 24°C.

R7	x / y mol%	M _w (10 ⁶ g.mol ⁻¹)	C (ppm)	Concentration en sels de la saumure (ppm)	Viscosité (cps)
Ag4	C ₁₈ H ₃₇	0.035 / 30	16.8	1000	58500
Mg4	C ₁₈ H ₃₇	0.035 / 30	16.8	5000	5700
Ag5	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 25	6.4	1000	58500
Ag6 ^{m,r}	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 25	6.4	5000	3100 ^c
Ag7	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₈ H ₃₇	(0.5 / 0.05) / 30	6.4	5000	5700
Ap8	C ₁₂ H ₂₅	5 / 20	0.2	40000	5700
Ag9 ⁿ	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 27	2.5	5000	0
					3000 ^c

Tableau 3 : mesure de viscosité des produits amphotères associatifs à différentes températures

R7	x /y mol%	M _w (10 ⁶ g.mol ⁻¹)	C (ppm)	Concentration en sels de la saumure (ppm)	T (°C)	Viscosité (cps)
Mg4	C ₁₈ H ₃₇	0.035 / 30	16.8	1500	5700	70
Ag10 ^{o,r}	C ₁₂ H ₂₅	0.6 / 25	6.4	2000	10800	65
Ag11 ^{p,r}	C ₁₂ H ₂₅	0.6 / 27	6.4	1500	32800	70
Ag12 ^q	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 20	6.4	5000	10800	50
Ag13 ^r	C ₁₂ H ₂₅	0.7 / 27	6.4	2000	10800	65
						380 ^a

C: concentration du polymère dans la saumure en ppm.

- a : la viscosité a été mesurée au Carry Med (type CSL 100) avec une géométrie cône-plan (diamètre = 6cm, angle = 2°) à 7 s $^{-1}$ et 100 s $^{-1}$.
- b : mesure effectuée avec un viscosimètre Brookfield type LVT à 60 tours par minute.
- 5 c : mesure effectuée avec un viscosimètre Brookfield type DV-II+ à 30 tours par minute.
- d : la viscosité a été mesurée avec un viscosimètre Brookfield type LVT à 6 tours par minute.
- m : polymère obtenu en présence d'un agent réticulant : 3 ppm de méthylene bis
- 10 acrylamide (MBA).
- n : polymère comportant 1 mol% de tert-octylacrylamide.
- o : polymère comportant 2 mol% de N-isopropylacrylamide.
- p : polymère comportant 2 mol% d'2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique.
- q : polymère comportant 2 mol% de N-vinylpyrrolidone.
- 15 r : le contre ion du monomère hydrophobe n'est pas un chlorure mais un bromure.

EXEMPLE 2 : test de viscosité relative

- 20 Afin de pouvoir comparer précisément l'efficacité (pouvoir viscosifiant) des produits de l'invention, divers polymères ont été préparés dans des conditions rigoureusement identiques : même mode opératoire (cf préparation du polymère) et mêmes compositions molaires, selon le tableau ci-après.

	Monomère cationique		Non hydrophobe	Monomère non ionique	Monomère anionique	
	hydrophobe			Hydrophobe	Non hydrophobe	
	Type acrylamido	Type allylique				
Inv.	OUI				OUI	
xanio	NON	NON	NON	NON	OUI	
xampho	NON	NON	OUI	NON	OUI	
xHampho	NON	NON	OUI	OUI	OUI	
xHLampho	NON	OUI	NON	NON	OUI	
xHcatio	OUI	NON	NON	NON	NON	

La viscosité des produits notés x (Vx) a été comparée à celle des polymères de l'invention (Vinv) dans différentes conditions (eau déionisée, saumure, à différentes concentrations et à différentes températures).

- 5 On notera le coefficient R, qui s'exprime en pourcentage, est défini par la relation suivante :

$$R = ((V_{inv} - V_x) / V_x) \times 100$$

Plus R est élevé, plus le pouvoir viscosifiant des polymères de l'invention diffère de
10 celui des polymères « standards » de l'industrie.

Tableau 4 : mesure du coefficient R par rapport à un polymère obtenu par polymérisation en gel et contenant 0,035 mol% de monomère cationique et 30 mol% de monomère anionique (le polymère qui sert de référence est le Ag4).

15

Mesures de viscosité effectuées à 5000 ppm de polymère au Carry Med à 7s^{-1} à 20°C. La saumure à 5700 ppm de sels comporte 108 ppm d'ions divalents (chlorure de calcium et chlorure de magnésium).

Produits	Eau déionisée	Saumure à 5700 ppm	Eau déionisée 70°C
	20°C	20°C	
xanio	+ 64%	+ 249%	+ 22%
xampho	+ 61%	+ 254%	+ 25%
xHampho	+ 8%	+ 7%	+ 130%
xHLampho	+ 21%	+ 132%	+ 19%
xHcatio	+ 2000%	insoluble	+ 3800%

20

Tableau 5 : mesure du coefficient R par rapport à un polymère obtenu par polymérisation en gel et contenant 0,6 mol% de monomère cationique et 27 mol% de monomère anionique (le polymère de l'invention qui sert de référence est le Ag11).

5

Mesures de viscosité effectuées à 1500 ppm de polymère au Carry Med à 7s^{-1} . La saumure à 32800 ppm de sels comporte 1040 ppm d'ions divalents (chlorure de calcium et chlorure de magnésium).

Produits	Eau déionisée 20°C	Saumure à 32800 ppm 20°C	Eau déionisée 70°C
xanio	+ 41%	+ 135%	+ 800%
xampho	+ 38%	+ 130%	+ 750%
xHampho	+ 11%	+ 31%	+ 208%
xHLampho	+ 100%	insoluble	+ 140%
xHcatio	+ 400%	+ 82%	+ 230%

10

Tableau 6 : mesure du coefficient R par rapport à un polymère obtenu par polymérisation par précipitation et contenant 5 mol% de monomère cationique et 20 mol% de monomère anionique (le polymère de l'invention qui sert de référence est le Ap8).

15

Mesures de viscosité effectuées à 40000 ppm de polymère au Carry Med à 7s^{-1} . La saumure à 5700 ppm de sels comporte 108 ppm d'ions divalents (chlorure de calcium et chlorure de magnésium).

Produits	Eau déionisée 20°C	Saumure à 5700 ppm 20°C	Eau déionisée 70°C
xanio	+ 1100%	+ 1150%	+ 1570%
xampho	+ 1000%	+ 1130%	+ 1500%
xHampho	+ 163%	+ 790%	+ 4400%
xHLampho	+ 28%	+ 30%	+ 20%
xHcatio	+ 20%	+ 50%	+ 40%

20

CONCLUSION (tableaux 1 à 6)

On remarque que le fait d'utiliser, selon l'invention, un polymère amphotère à base d'un monomère cationique hydrophobe dérivé de l'acrylamide ou du méthacrylamide, permet d'accroître la viscosité des solutions d'eau déionisée mais 5 aussi celle des solutions salées.

Cet effet d'accroissement de viscosité peut être obtenu même avec des polymères comportant très peu de monomère cationique hydrophobe et même à des concentrations de polymère faibles (<1000 ppm).

10

Le gain de viscosité peut également être observé à différentes températures, à différents taux de cisaillement et avec différentes méthodes de mesure.

15

De plus, les nouveaux polymères associatifs amphotères de l'invention montrent, dans des conditions identiques de poids moléculaire et de composition molaire (anionicité et/ou cationicité), un niveau de performance (gain de viscosité) très significativement supérieur à celui obtenu par les polymères « standards » (tableaux 4 à 6).

20

De par leurs propriétés physiques, les polymères de l'invention sont des ingrédients intéressants pour viscosifier toute composition à base d'eau.

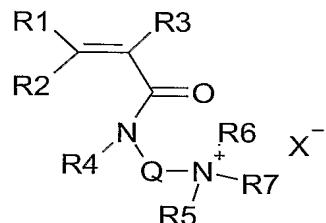
25

L'invention couvre également tous les modes de réalisation et toutes les applications qui seront directement accessibles à l'homme de métier à la lecture de la présente demande, de ses connaissances propres, et éventuellement d'essais simples de routine.

REVENDICATIONS

1/ Polymère amphotère associatif caractérisé en ce qu'il présente un poids moléculaire supérieur à 50000 g/mol et en ce qu'il comprend :

- 5 - au moins un monomère cationique dérivé d'acrylamide portant une chaîne hydrophobe et de formule générale :



avec

10 R1, R2, R3, R4, R5, R6 indépendamment un hydrogène ou une chaîne alkyle contenant de 1 à 4 carbones

Q : une chaîne alkyle comportant de 1 à 8 carbones

R7 : une chaîne alkyle ou aryl-alkyle comportant de 8 à 30 carbones, de préférence de 8 à 20 carbones

15 X : un halogénure choisi dans le groupe comprenant le bromure, chlorure, iodure, fluorure, un contre ion de charge négative.

- de 1 à 99.9 mol % d'au moins un monomère anionique présentant des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléiques, fumariques, allyliques et contenant un groupe carboxy, phosphonate ou sulfonate et/ou leurs sels d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin
- et de 1 à 99 mol % d'au moins un monomère, hydrosoluble non ionique.

2/ Polymère amphotère associatif selon la revendication 1 caractérisé en ce que le monomère anionique est choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide

allylphosphonique et/ou leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

3/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le monomère hydrosoluble non ionique est choisi dans le
5 groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau, lesquels sont avantageusement choisis dans le groupe comprenant l'acrylamide et le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N-N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement, peuvent être utilisés la N-vinylformamide, le N-vinyl acetamide, la N-vinylpyridine et/ou la N-vinylpyrrolidone.

10

4/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit polymère est ramifié et/ou réticulé à l'aide d'un agent ramifiant et/ou réticulant.

15

5/ Polymère amphotère associatif selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'agent ramifiant et/ou réticulant est choisi dans le groupe comprenant le N-méthylol acrylamide, le méthylene bis acrylamide, les allyléthers de sucrose, les diacrylates; les divinyliques, les composés diallylés tels que le chlorure de methyl triallyl ammonium, la triallylamine, le chlorure de tetraallyl ammonium, le tetra 20 allyloxyéthane, le tetra allyl éthylène diamine.

25

6/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il se présente sous une forme sèche, en poudre ou en billes.

25

7/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend de

- 0,005 à 10 mol% de monomère cationique hydrophobe, de préférence de 0,01 à 5 mol% et de préférence de 0,02 à 2 mol%
- de 5 à 90 mol% d'acide acrylique et/ou méthacrylique, et/ou acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leur sel, de préférence de 10 à 60 mol% et de préférence de 10 à 50 mol%

- et de 5 à 90 mol% d'acrylamide et/ou de méthacrylamide et/ou de N-isopropylacrylamide et/ou de N-N-diméthylacrylamide et/ou de N-vinylformamide et/ou de N-vinyl acetamide et/ou de N-vinylpyrrolidone, de préférence de 35 à 90 mol% et de préférence de 48 à 5 90 mol%.

8/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le monomère cationique hydrophobe dérivés d'acrylamide est choisi dans le groupe comprenant le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium, le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium, le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium, le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium.

9/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisés en ce qu'il contient en outre au moins un autre monomère ionique ou non, hydrosoluble ou non, représentant moins de 20 mol% et choisi dans le groupe comprenant les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sels d'ammonium quaternaire ou d'acide, les dérivés de l'acrylamide tels que les N-alkylacrylamide, notamment le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides notamment le N,N-dihexylacrylamide, les dérivés d'acide acrylique notamment les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates, les dérivés allyliques, le styrène, les esters d'acrylates comportant des chaînes éthoxylées ou non terminées par une chaîne alkyle ou arylalkyle.

- 10/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisés en ce qu'il a un poids moléculaire supérieur à 100000 g/mol et de préférence supérieur à 200000 g/mol.
- 5 11/ Composition aqueuse comprenant comme agent viscosifiant, au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 10 12/ Utilisation des polymères associatifs selon l'une des revendications 1 à 10, ramifiés ou/et réticulés ou non, ainsi que les gels les contenant dans l'industrie du pétrole, du papier, du traitement de l'eau, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile ou de la détergence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/050196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 329 483 B1 (SCHADE CHRISTIAN ET AL) 11 December 2001 (2001-12-11) column 2, lines 48-63 column 3, line 26 – column 4, line 6 column 5, lines 30-35 -----	1-12
A	US 5 879 670 A (MELBY ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) column 4, lines 58-62 column 5, lines 29-60 column 7, line 1 – column 8, line 47 example 1 -----	1-12
A	US 5 071 934 A (PEIFFER ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 2, lines 37-51 column 8, lines 20-27 examples 1,2 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2005

Date of mailing of the international search report

28/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050196

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6329483	B1	11-12-2001	DE DE WO EP ES JP	4213971 A1 59303085 D1 9322358 A1 0638098 A1 2088283 T3 7505919 T		04-11-1993 01-08-1996 11-11-1993 15-02-1995 01-08-1996 29-06-1995
US 5879670	A	09-03-1999	AU BR CA CN EP WO JP PL US	6742998 A 9809025 A 2287375 A1 1285852 A 1021471 A1 9844012 A1 2002508784 T 337609 A1 6066315 A		22-10-1998 01-08-2000 08-10-1998 28-02-2001 26-07-2000 08-10-1998 19-03-2002 28-08-2000 23-05-2000
US 5071934	A	10-12-1991	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050196

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/60

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 329 483 B1 (SCHADE CHRISTIAN ET AL) 11 décembre 2001 (2001-12-11) colonne 2, ligne 48-63 colonne 3, ligne 26 - colonne 4, ligne 6 colonne 5, ligne 30-35 -----	1-12
A	US 5 879 670 A (MELBY ET AL) 9 mars 1999 (1999-03-09) colonne 4, ligne 58-62 colonne 5, ligne 29-60 colonne 7, ligne 1 - colonne 8, ligne 47 exemple 1 -----	1-12
A	US 5 071 934 A (PEIFFER ET AL) 10 décembre 1991 (1991-12-10) colonne 2, ligne 37-51 colonne 8, ligne 20-27 exemples 1,2 -----	1-12

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juillet 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/07/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Denis, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050196

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6329483	B1	11-12-2001	DE DE WO EP ES JP	4213971 A1 59303085 D1 9322358 A1 0638098 A1 2088283 T3 7505919 T	04-11-1993 01-08-1996 11-11-1993 15-02-1995 01-08-1996 29-06-1995
US 5879670	A	09-03-1999	AU BR CA CN EP WO JP PL US	6742998 A 9809025 A 2287375 A1 1285852 A 1021471 A1 9844012 A1 2002508784 T 337609 A1 6066315 A	22-10-1998 01-08-2000 08-10-1998 28-02-2001 26-07-2000 08-10-1998 19-03-2002 28-08-2000 23-05-2000
US 5071934	A	10-12-1991	AUCUN		